

Influence de la température sur le couple rédox Ce(IV)/Ce(III) en milieu Na₂CO₃/NaHCO₃ concentré entre 15°C et 50°C.

Nathalie Larabi-Gruet^a, Annie Chaussé^b, Ludovic Legrand^b, Pierre Vitorge^{b,c}

(a) Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides DEN/DPC/SECR/L3MR, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.
 (b) Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, Université d'Evry, rue du Père Jarland, 91025 EVRY Cedex, France.
 (c) Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules DEN/DPC/SECR/LSRM, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

nathalie.gruet@cea.fr

INTRODUCTION

Ce travail a pour objectif d'étudier le comportement en température des radionucléides, à l'aide de l'acquisition de données thermodynamiques, afin de mieux prévoir leur devenir au cours de stockage en site profond ou en surface et leur migration dans l'environnement. Pour cette étude, le cérium a été choisi car c'est le seul élément non radioactif des séries f pour lequel des réactions d'oxydo-réduction sont suffisamment rapides pour pouvoir étudier les équilibres correspondants par diverses techniques électrochimiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus par la voltamétrie à signaux carrés de potentiel (SWV).

Composition des solutions

Les solutions utilisées sont des mélanges de Na₂CO₃, NaHCO₃ and NaNO₃ de forces ioniques (4,39 ou 3,29 mol.L⁻¹) et tamponnés ([CO₃²⁻]/[HCO₃⁻] ~10). La force ionique est maintenue constante par ajout de NaNO₃.

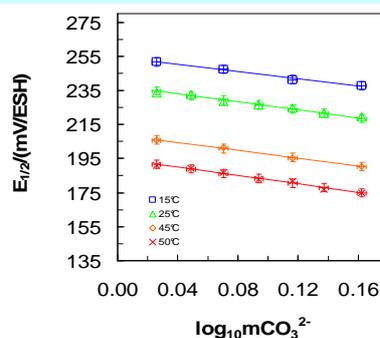
Corrections de la force ionique par la théorie de l'interaction spécifique (SIT) pour déterminer le potentiel rédox. Le coefficient d'activité, γ_i , s'écrit alors:

$$\log_{10} \gamma_i = -z_i^2 H_{i,m,T} + \sum_j (e(i,j) m_j)$$

où $H_{i,m,T} = \frac{A_m(T) \sqrt{I_m}}{1 + b_m(T) \sqrt{I_m}}$ est l'équation de Debye-Hückel.

Stœchiométrie des complexes limites

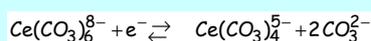
Les courbes $E_{1/2} - \log_{10}(mCO_3^{2-})$ à 15, 25 45 et 50°C donnent un rapport (pente F)/(RT) qui est proche de 2 comme le montre la figure ci-dessous.



Ainsi dans nos milieux carbonate/bicarbonate, les espèces prédominantes sont:



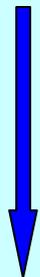
La réaction rédox s'écrit alors:



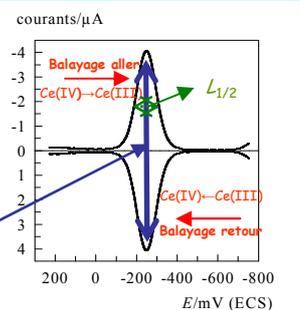
Toutefois, nos calculs ont montré qu'il existe une dissociation partielle des complexes limites du Ce(IV) et du Ce(III) en $Ce(CO_3)_5^{6-}$ (max 20%) et en $Ce(CO_3)_3^{3-}$ (max 5%).

Réversibilité du système Ce(IV)/Ce(III)

Quelle que soit la solution carbonate/bicarbonate, les techniques électrochimiques montrent que le système Ce(IV)/Ce(III) est réversible.



$L_{1/2} = 112,0 \pm 2,5$ mV (en théorie, $L_{1/2} = 113,0$ mV pour $|\Delta E| = 80$ mV [1]).



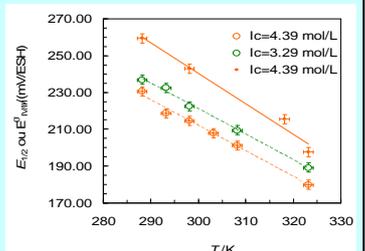
$$E_p(\text{aller}) = E_p(\text{retour}) = E_{1/2} \text{ et } |\Delta E_p(\text{aller})| = \Delta E_p(\text{retour})$$

Estimation des constantes thermodynamiques

Estimation de $\Delta_r S$

$$\Delta_r G = -FE_{1/2} \text{ et } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n,\dots}$$

$$E_{1/2} = \text{cste} + \frac{\Delta_r S}{F} T$$

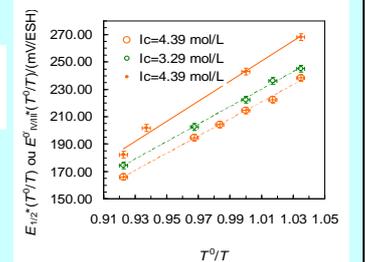


Estimation de $\Delta_r H$

$$G = H - TS \text{ et } \Delta_r H = -R \left(\frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{P,n,\dots}$$

$$E_{1/2} \frac{T^0}{T} = \text{cste}' - \frac{\Delta_r H T^0}{F T}$$

En première approximation avec $T^0 = 298,15$ K



	A partir de $E_{1/2}$		A partir de $E_{IV/III}^0$
$I_c / \text{mol.L}^{-1}$	3,29	4,39	4,39
$\Delta_r S_{T^0} / \text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-127	-130	-154
$\Delta_r H_{T^0} / \text{kJ.mol}^{-1}$	-59	-59	-70

CONCLUSION

Nos mesures réalisées en SWV confirment que les complexes limites du Ce(IV) et du Ce(III) sont $Ce(CO_3)_6^{8-}$ et $Ce(CO_3)_4^{5-}$ pour des solutions concentrées en carbonate et bicarbonate entre 15°C et 50°C. Le potentiel standard de ce système varie linéairement et peu en fonction de la température. Cette linéarité permet de déterminer les données thermodynamiques suivantes: $\Delta_r S = -154 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and $\Delta_r H = -70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [2].

[1] D. Krulic, N. Fatouros, M. M. El Belamachi, J. Electroanal. Chem. 33 (1995) 385.

[2] N. Larabi-Gruet, P. Vitorge, A. Chaussé et L. Legrand, Electrochim. Acta, 52 (2007) 2401.